



2/9/2
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011630133

WPI Acc No: 1998-047261/ 199805

XRAM Acc No: C98-016385

Flame retardant fabric having improved strength and washing shrinkability
- comprises composite fibre yarn of halogen-containing fibre containing
flame retardant of antimony oxide, a cellulosic fibre and p-aramid

Patent Assignee: KANEBUCHI KAGAKU KOGYO KK (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 9296335 | A | 19971118 | JP 96112240 | A | 19960507 | 199805 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 96112240 A 19960507

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 9296335 | A | | 6 | D03D-015/00 | |

Abstract (Basic): JP 9296335 A

The fabric is constructed of a composite fibre yarn comprising a
halogen-containing fibre containing a flame retardant comprising mainly
antimony oxide of 67-30 wt.%, a cellulosic fibre of 30-67 wt.% and
p-aramid fibre of 3-40 wt.%, and having washing shrinkage percentage at
100 deg. C of < 3 %.

ADVANTAGE - The fabric has flame retardance excelled in washing
durability, and high shrinkage resistance and strength while
maintaining highly characteristic of cellulosic fibre.

Dwg.0/0

Title Terms: FLAME; RETARD; FABRIC; IMPROVE; STRENGTH; WASHING; SHRINK;
COMPRISE; COMPOSITE; FIBRE; YARN; HALOGEN; CONTAIN; FIBRE; CONTAIN; FLAME
; RETARD; ANTIMONY; OXIDE; CELLULOSIC; FIBRE; P; ARAMID

Derwent Class: A23; F02

International Patent Class (Main): D03D-015/00

International Patent Class (Additional): D02G-003/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-A05A; A05-F05; A08-F02; A12-S05K; F03-C03B

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; 7A-R; P0000; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070

002 018; ND01; K9416; B9999 B4239; B9999 B3758-R B3747; B9999 B5287
B5276; K9927

003 018; G2482-R D00 F20 O- 6A Sb 5A; A999 A248-R

<02>

001 018; G3634-R D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D76 F24 F34 H0293
P0599 G3623; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070

002 018; P0737-R P0635 H0293 F70 D01 D18; S9999 S1161-R S1070; S9999
S1070-R

003 018; ND01; K9416; B9999 B4239; B9999 B3758-R B3747; B9999 B5287
B5276; K9927

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296335

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| D 0 3 D 15/00 | | | D 0 3 D 15/00 | D |
| D 0 2 G 3/04 | | | D 0 2 G 3/04 | E |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-112240

(22) 出願日 平成8年(1996)5月7日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 久保 勇治

兵庫県加古川市別府町中島町15

(72) 発明者 森 利光

兵庫県加古郡播磨町野添南1-358-13

(72) 発明者 吉田 明夫

大阪府大阪市生野区巽西1-1-18 エル
グリーンつつみ1406

(74) 代理人 弁理士 柳野 隆生

(54) 【発明の名称】 強力と洗濯収縮性の改善された難燃性布帛

(57) 【要約】

【課題】 セルロース系繊維を混紡した布帛に、強力低下が少なく、且つ高い防縮性を付与してなる難燃性布帛を提供する。

【解決手段】 酸化アンチモンを主体とする難燃剤を含有するハロゲン含有繊維67～30重量%とセルロース系繊維30～67重量%及びパラアラミド系繊維3～40重量%の複合繊維系から構成される布帛に、N-メチロール繊維素反応型樹脂を付与し、乾燥、熱処理をする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化アンチモンを主体とする難燃剤を含有するハロゲン含有繊維 67～30 重量%とセルロース系繊維 30～67 重量%及びパラアラミド系繊維 3～40 重量%からなる複合繊維系から構成される布帛であって、100℃での洗濯収縮率が 3%以下である難燃性布帛。

【請求項 2】 酸化アンチモンを主体とする難燃剤を布帛重量中に 3 重量%以上含有してなる請求項 1 記載の難燃性布帛。

【請求項 3】 ハロゲン含有繊維が、アクリロニトリル 40～70 重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体 60～30 重量%、およびスルホン酸基を含有する単量体 0～3 重量%よりなる共重合体から構成されてなる請求項 1 または請求項 2 記載の難燃性布帛。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の布帛に、N-メチロール系繊維素反応型樹脂を付与し、乾燥、熱処理を施してなる難燃性布帛。

【請求項 5】 請求項 4 記載の布帛に、さらに柔軟剤を付与してなる難燃性布帛。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロース系繊維の性質を損ねることなく高度な難燃性を付与してなり、特に、強力低下を少なく保ちつつ高い防縮性が要求される作業服、ユニフォーム、難燃性衣料、カーテン、または自動車、列車、航空機などの用途に好適な難燃性布帛に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セルロース系繊維布帛、またはセルロース系繊維と合成繊維を混紡、交織した布帛に防縮性を付与する加工方法として、従来からホルマリン、N-メチロール系縮合型樹脂、N-メチロール系繊維素反応型樹脂などを用いて樹脂加工する方法が知られている。

【0003】しかし、これらの樹脂加工による方法では、高い防縮性を付与しようとするとき強力が低下が大きくなり、風合も硬くなって実用に耐えなくなる。また、強力低下を抑えて風合も柔らかくしようとして加工時の樹脂量を減らしたり、熱処理温度を下げたりすると、十分な防縮性が得られない。

【0004】このように、防縮性の付与と、強力保持や風合維持を高度に両立させることは非常に難しく、今日に至っても未だこの問題は解決されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような現状に鑑み、本発明の目的は、セルロース系繊維の特徴を高度に維持し、風合を保ち、かつ強力低下を抑えつつ、セルロース系繊維布帛に高い防縮性を付与してなる難燃性布帛を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、難燃剤を含有するハロゲン含有繊維とセルロース系繊維に少量のパラアラミド系繊維を複合した繊維系から布帛を構成し、さらに、該布帛にN-メチロール系繊維素反応型樹脂と柔軟剤を付与し、乾燥、熱処理することにより、セルロース系繊維の特徴を失うことなく、また難燃性と強力との低下が少なく、しかも高い防縮性を付与できることを見だし、本発明を完成するに至った。

10 【0007】すなわち本発明は、酸化アンチモンを主体とする難燃剤を含有するハロゲン含有繊維 67～30 重量%、セルロース系繊維 30～67 重量%、およびパラアラミド系繊維 3～40 重量%の複合繊維系からなる布帛；前記布帛に、N-メチロール系繊維素反応型樹脂を付与し、乾燥、熱処理をした布帛；前記布帛に柔軟剤を付与した布帛である。前記難燃剤は、布帛重量部に対して 3 重量%以上を含有することが好ましい。この布帛は、所望の難燃性を有し、且つ風合、吸湿性などのセルロース系繊維の特徴を高度に維持しつつ、強力（引張強力、引裂強力）の低下が少なく、かつ高い防縮性（耐洗濯性）の要求を満足しうるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0009】本発明におけるハロゲン含有繊維には、モダクリル繊維およびポリクラーラ繊維が含まれる。本発明では、これらのハロゲン含有繊維には、難燃剤が含有されており、布帛中に特定量以上の難燃剤を含有することが必要である。特定量以上の難燃剤とは、形成された全布帛重量中に 3 重量%以上の難燃剤を含有することである。したがって、布帛中にハロゲン含有繊維が 50 重量%を占める場合、ハロゲン含有繊維中には、難燃剤が 6 重量%以上含有されていることが必要となる。

【0010】本発明において、ハロゲン含有繊維は、アクリロニトリル 40～70 重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体 60～30 重量%、およびスルホン酸基を含有する単量体 0～3 重量%よりなる共重合体で構成されることが好適である。アクリロニトリルが 40 重量%未満では布帛の耐熱性が十分でなく、アクリロニトリル 70 重量%を越えると難燃性に十分の効果が得られない。ハロゲン含有ビニル系単量体が 30 重量%未満では難燃性に十分の効果が得られず、ハロゲン含有ビニル系単量体が 60 重量%を超えると布帛の耐熱性が十分でない。ハロゲン含有ビニル系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上が用いられる。さらに、スルホン酸基を含有する単量体としては、メタクリルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、および、それ等の塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩

など)が挙げられる。スルホン酸基を含有する単量体は必要に応じて使用されるが、3重量%を超えると紡糸性が低下する。

【0011】本発明においては、布帛中に難燃剤が3重量%以上含有されていることが必要である。この難燃剤としては酸化アンチモンが好適である。酸化アンチモンとしては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。これらの酸化アンチモンが布帛中で3重量%未満では難燃性への効果が十分でない。布帛全重量中に酸化アンチモンを3重量%以上含有させるためには、ハロゲン含有繊維中に、6~50重量%の酸化アンチモンを予め含有させておくことが望ましい。6重量%未満では難燃性が十分ではなく、50重量%を超えると製造工程での問題(例えばノズルの閉塞、昇圧)や、繊維物性の著しい低下が生じてくる。なお、上記のように難燃剤としては、酸化アンチモンが好適であるが、もちろん酸化アンチモンと酸化アンチモン以外の難燃剤を併用しても差し支えない。酸化アンチモン以外の難燃剤としては、有機臭素系化合物、錫、ジルコニウム、アルミニウムなどの酸化物または水酸化物などが挙げられる。

【0012】本発明において、セルロース系繊維とは、木綿、レーヨン、麻のようなものが挙げられる。これらの繊維は、合成繊維との混紡、交撚、交織などの形で複合されたものであってもよく、織り組織、密度、糸番手などは用途に応じて設定できる。通常、このセルロース系繊維布帛は、防縮、防シワを目的としてメラミンなどの架橋剤を用い樹脂加工を施すが、防縮、防シワ度を向上させると、引張強力、引裂強力は逆比例的に低下するという周知の問題がある。これは、架橋部位の増加によりセルロース分子鎖の柔軟性や平滑性が失われるためであり、架橋を行う上で避けることのできない問題である。近年、樹脂加工や加工法の研究により強度低下を極力少なくする検討がなされているが、有効な手段が得られているとは言い難い。

【0013】一方、パラアラミド系繊維としては、テクノーラ(帝人社製)、ケブラー(デュボン社製)のようなものが挙げられる。パラ系芳香族化合物を主原料とするこれらのパラアラミド系繊維は、力学的性質に優れた高強度、高弾性繊維と特徴づけられるが、熱安定性、寸法安定性などの特徴を兼ね備えており、これらの特性を活かして産業資材として、幅広く使用されている。しかし、衣料用としては、風合が硬い、染色が難しい、高値であるなどの欠点がある。

【0014】この点、本発明では、このパラアラミド系繊維をハロゲン含有繊維とセルロース系繊維からなる複合繊維中に第3成分として少量混紡することで、布帛のコストをあまり上げずに、布の引張強力、引裂強力を向上させ、且つ、防縮加工工程での強力低下を少なくするという、作業服として重要な耐久性能の向上を可能にした。

【0015】本発明に係る布帛は、酸化アンチモンを主体とする難燃剤を含有するハロゲン含有繊維67~30重量%とセルロース系繊維30~67重量%及びパラアラミド系繊維3~40重量%からなる複合繊維系から構成される。前記ハロゲン含有繊維が67重量%を超えると布帛の風合、吸湿性などのセルロース系繊維の特徴が少なくなり、また、30重量%未満では、高度な難燃性が得られない。セルロース系繊維が30重量%未満では布帛の風合、吸湿性などのセルロース系繊維の特徴が少なくなり、また、67重量%を超えると高度な難燃性が得られない。

【0016】更に、染色が難しいパラアラミド系繊維の混紡率を3~40重量%、好ましくは、5~20重量%の少量に限定することにより、淡色にはパラアラミド系繊維の生成を、濃色には例えば黒色に原液着色したパラアラミド系繊維を用いることによって、ハロゲン含有繊維とセルロース系繊維の2者のみの染色でも、霜降り状態が発現せず鮮明な色を得られる。

【0017】パラアラミド系繊維の単繊維繊度は2デニール(以下、「d」と記す。)以下が糸の物性向上には効果的であり、引張強度20~30g/d、破断伸度2~5%、熱分解点500℃の物性を有するものを用いることが好ましい。

【0018】本発明において、N-メチロール系繊維素反応型樹脂としては、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールアルキルトリアゾン、メチル化ジメチロールウロン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロールプロピレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、テトラメチロールアセチレン尿素、4-メトキシー-5-ジメチロールプロピレン尿素などを挙げることができる。衣料としては、低ホルムアルデヒド型樹脂のジメチロールジヒドロキシエチレン尿素が好ましい。

【0019】また、使用する触媒としては、有機アミン塩や金属塩、ホウフッ化亜鉛、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、塩化亜鉛などの金属塩、有機酸などを挙げることができる。また、柔軟剤としては、ポリエチレン系、脂肪酸系、アミノシリコン系などを挙げることができる。

【0020】上記のN-メチロール系繊維素反応型樹脂を布帛に付与するには、通常のパディング法またはディッピング法により樹脂液を含浸する。樹脂液の含浸後、100~120℃にて2~10分間乾燥した後に、130~180℃にて1~5分間の熱処理を行うことにより、N-メチロール系繊維素反応型樹脂をセルロースと反応させる。N-メチロール系繊維素反応型樹脂の布帛への付着量が高いと引張強力、引裂強力は低下する。しかし、少ないと防縮性が得られない。また、布帛中のセルロース系繊維の混用率によっても、N-メチロール系繊維素反応型樹脂の付着量によって、防縮性と引張強力、引裂強力は左右される。したがって、適当量のN-

メチロール系繊維素反応型樹脂を付着させなければならぬ。この場合の適当量のN-メチロール系繊維素反応型樹脂とは、樹脂液を40g/L~90g/Lの水溶液とし、樹脂液含浸後の絞り率を60~90%にすることである。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例の記載に先立ち、本明細書における特性値の測定法を以下に示す。

【0022】(1) 難燃性

燃焼試験用布帛として、綿番手24/2番双糸をタテ糸としてインチ当たり78本、同様の糸をヨコ糸としてインチ当たり64本、2/2綾織りした織布を用いて、米国の燃焼試験基準FTMS191A-5903に従って炭化長を測定しインチで示した。これは、衣料、特に作業服分野で最も一般的な燃焼試験方法の一つである。

【0023】(2) 引張強力、引裂強力

引張強力は、JIS L 1096-1979のA法(ストリップ法)に基づき、幅5cmの試験片を、つか*20

*み間隔20cm、引張速度20cm/分で引張り、切断時の強さ(Kgf)、および伸び(%)をタテ、ヨコ方向についてそれぞれ測定した。引張強力は、同様にA-1法(シングルタング法)により、タテ、ヨコ方向における引裂時に示す最大荷重を測定した。

【0024】(3) 収縮率

JIS L 1042 F-3法(高温ワッシャー法)に基づき、試験布を、100℃の熱水で40分間処理をする。石けんは0.05%の溶液になるように加える。10 乾燥はタンブラー乾燥を行った。これを50回行い収縮率を測定した。

【0025】(実施例1) アクリロニトリル(AN)、塩化ビニル(VC)、スチレンスルホン酸ソーダ(SSS)を使用し重合を行い、表1に示す組成の樹脂を得た。続いてアセトンに溶解し、3酸化アンチモン(Sb₂O₃)を表1に示す割合で添加し、紡糸原液(a)、(b)、(c)を得た。

【0026】

【表1】

表1

| | | (a) | (b) | (c) |
|---|-----|------|------|------|
| 重合体組成 (重量%) | AN | 51.0 | 50.1 | 48.0 |
| | VC | 47.8 | 47.2 | 48.1 |
| | SSS | 1.2 | 2.7 | 3.9 |
| 樹脂中のSb ₂ O ₃ 量 (重量%) | | 20.0 | 20.0 | 20.0 |

【0027】これら紡糸原液(a)(b)(c)を通常の方法で紡糸したが、紡糸原液(c)は糸条形成が困難で紡30 績可能なものが得られなかった。紡糸原液(b)から得られた単糸デニール2dのトウを38mmにカットした後、木綿およびバラアラミド系繊維(テクノーラ 帝人株式会社製)を各種比率で混綿し、通常の綿紡績および撚糸で24/2の紡績糸を作成した。この紡績糸をタテ

糸、ヨコ糸の双方に使用し、織物を作製した。次いで、順次、毛焼、精練、漂白、染色、乾燥、仕上げセットの工程により混紡織物を得た。得られた織物の評価を表2に示す。

【0028】

【表2】

表2

| | 混用率 (重量%) | | | 織り規格 タテ × ヨコ (本/in) × (本/in) 組織 | 布帛中の 難燃剤量 (Sb ₂ O ₃) 重量% | 難燃性 PTMS 191A-5903 炭化長 inch | 染色性 | 風 合 |
|------|--|-----|---------------------------|---|--|-----------------------------------|-----|-----|
| | ハロゲン Sb ₂ O ₃ 含有繊維 | 木 綿 | パラアラミド 系繊維 (帝人テラール) | | | | | |
| 比較例1 | 50 | 50 | 0 | 24/2×24/2 78 × 64 2/2綾 (ネイビー染色品) | 8.3 | 5.7 | ○ | ○ |
| 比較例2 | 49 | 50 | 1 | | 8.2 | 5.2 | ○ | ○ |
| 実施例1 | 47 | 50 | 3 | | 7.8 | 4.2 | ○ | ○ |
| 実施例2 | 40 | 50 | 10 | | 6.7 | 2.7 | ○ | ○ |
| 実施例3 | 30 | 50 | 20 | | 5.0 | 1.9 | ○ | ○ |
| 実施例4 | 30 | 30 | 40 | | 5.0 | 1.2 | ○ | ○ |
| 比較例3 | 20 | 20 | 50 | | 3.3 | 1.1 | × | × |

【0029】表2の結果から明かなように、パラアラミド系繊維が40重量%を越えると染色性と風合が悪くなる。次に、表2と同じ織規格にて、防縮加工を施した織物の評価を表3に示す。樹脂は、BASF社製を使用した。また、反応を促進させるために酢酸60%液を樹脂液に対して0.1g/Lの割合で加えた。この樹脂液*

*に、用意した織物をパディングし、マングルで絞り率75%に絞液し、120℃にて2分間乾燥した後、150℃にて3分間熱処理した。

【0030】

【表3】

表3

| | 混用率 (重量%) | | | 防縮加工樹脂量 (g/L) | | | | 布の引張強度 (Kgf) | | 布の引裂強度 (Kgf) | | 洗濯後の収縮率 (%) | |
|------|--|-----|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|-----|-----------------|-----|----------------|------|
| | ハロゲン Sb ₂ O ₃ 含有繊維 | 木 綿 | パラアラミド 系繊維 (帝人 テラール) | Fixapret CPJ (グリオキサール系) | Siligen VN (シリコン系) | Basosoft SWIC (脂肪酸系) | Siligen SIE (アミノシリコン系) | タ テ | ヨ コ | タ テ | ヨ コ | タ テ | ヨ コ |
| 比較例1 | 50 | 50 | 0 | — | — | — | — | 113 | 96 | 2.8 | 2.5 | 12.5 | 11.0 |
| 比較例4 | 50 | 50 | 0 | 50 | 12.5 | 8.0 | 4.0 | 71 | 68 | 2.2 | 1.8 | 2.5 | 2.8 |
| 比較例5 | 47 | 50 | 3 | — | — | — | — | 120 | 100 | 4.9 | 4.3 | 9.9 | 10.3 |
| 実施例1 | 47 | 50 | 3 | 50 | 12.5 | 8.0 | 4.0 | 107 | 89 | 4.2 | 3.7 | 2.3 | 2.7 |
| 比較例6 | 40 | 50 | 10 | — | — | — | — | 140 | 116 | 6.7 | 6.0 | 9.8 | 9.7 |
| 比較例7 | 40 | 50 | 10 | 30 | 7.5 | 4.8 | 2.4 | 137 | 114 | 6.5 | 5.4 | 5.7 | 5.5 |
| 実施例5 | 40 | 50 | 10 | 40 | 10.0 | 6.4 | 3.2 | 135 | 112 | 5.9 | 5.0 | 2.9 | 2.7 |
| 実施例6 | 40 | 50 | 10 | 90 | 22.5 | 14.4 | 7.2 | 120 | 103 | 5.1 | 4.7 | 2.4 | 2.2 |
| 比較例8 | 40 | 50 | 10 | 100 | 25.0 | 16.0 | 8.0 | 107 | 89 | 4.4 | 4.0 | 2.3 | 2.0 |
| 比較例9 | 30 | 30 | 40 | — | — | — | — | 185 | 152 | 8.5 | 7.9 | 7.8 | 6.9 |
| 実施例7 | 30 | 30 | 40 | 50 | 12.5 | 8.0 | 4.0 | 158 | 130 | 7.2 | 6.6 | 1.8 | 1.4 |

【0031】表3の結果から明かなように、パラアラミド系繊維を混紡していない織物の引張強度、引裂強度は低く、防縮加工での強度低下が大きい。パラアラミド系繊維を3重量%以上混紡した織物の引張強度、引裂強度は高く、防縮加工での強度低下も少ない。Fixapret CPJ (グリオキサール系 BASF社製) を40g/L以上で防縮加工すると、洗濯収縮率が低くなる。しかし、

100g/L以上になると引張強度、引裂強度の低下が大きくなるので90g/L以下に抑えた方が好ましい。この結果から、パラアラミド系繊維を3~40重量%混紡した複合繊維から構成された布帛に、特定の防縮加工樹脂と柔軟剤を付与した布帛の高い洗濯耐久性、およびこの布帛が高い引張強度、引裂強度を有し、高い強度保持率を有していることがわかる。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明に係る難燃性布帛は、セルロース系繊維の特徴を高度に維持しつ

つ、洗濯耐久性に優れた難燃性を有し、かつ高い防縮性と強力を有している。